

8. Sanner, Mark A., Park Jin Y. // Rev. Sci. Instr. 1997. V. 68. Issue 3. P. 1575.

9. Берши Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. — М.: Мир, 1984.

10. Месяц Г. А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. — М.: Наука, 2000.

11. Андреев А. А., Саблев Л. П., Шулаев В. М. Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.

12. Аксенов И. И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.

Статья поступила в редакцию 22 июля 2008 г.

Limiting current of magnetron discharge increasing using magnetic insulation of sectioned anode

O. A. Bizyukov, K. N. Sereda

V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

V. V. Sleptsov

K. E. Tsiolkovsky Russian State Technical University (MADI), Moscow, Russia

In magnetron discharge at currents higher than critical which magnitude is in the range of 15—30 A the transition from glow discharge in transverse magnetic field to arc discharge occurs. In the present time the problem of arc blowout is solved at the expense of pulse and HF power supply applying. In this paper the alternative method of limiting current of magnetron discharge increasing at the expense of increasing of discharge gap resistance by means of additional anode layer transverse magnetic field and arc current interruption by sectioning of current collector of anode surface is carrying out.

PACS: 52.80.-s

УДК 539.216.2: 621.793.18

Получение наноструктурных пленок низкотемпературной плазмой

А. Р. Галяутдинов, Р. Т. Галяутдинов, Н. Ф. Кашапов

ГОУ «ВПО "Казанский государственный технологический университет"», г. Казань, Россия

Методом магнетронного распыления получены пленки оксида титана TiO_x ($1 < x < 2$) с регулируемым показателем поглощения. Измерены спектральные характеристики полученных тонких пленок. Спектрофотометрическим методом определены толщины и комплексные показатели преломления. Методом электронного парамагнитного резонанса обнаружены парамагнитные ионы Ti^{3+} в исследуемых покрытиях. Установлена структура пленок.

PACS: 81.07.-b

Введение

Среди различных методов формирования покрытий плазменные методы напыления являются универсальными и технологичными. Преимущество плазменных магнетронных систем заключается в том, что использование скрещенных электрических и магнитных полей приводит к увеличению скорости распыления материала мишени в 50—100 раз. Изменяя параметры технологического процесса, такие как напряжение на катоде, давле-

ние и состав рабочего газа, индукция магнитного поля, можно наносить покрытия с различной адгезией и комплексным показателем преломления [1]. В оптике тонкослойных покрытий при синтезе интерференционных систем существует проблема подбора оптимального соотношения толщин и показателей преломления пленкообразующих материалов [2].

Получение покрытий с заданными оптическими характеристиками требует знания и контроля

процессов, протекающих в межэлектродном пространстве. Однако сложная зависимость структуры и состава получаемых оксидных покрытий от режимов осаждения покрытия не дает возможности получения заранее известного состава и структуры пленки. Поэтому особый интерес представляет изучение последних, полученных методом магнетронного распыления.

Цель работы — получение с помощью низкотемпературной плазмы наноразмерных пленок оксидов титана и определение их оптических характеристик, состава и структуры данных покрытий.

Получение пленок и их исследование

Для нанесения покрытий TiO_x используется модифицированная вакуумная установка типа УВН-70А-2 [3]. Тонкую пленку оксида титана TiO_x ($1 < x < 2$) наносят методом магнетронного распыления на подложки из оптического стекла марки К-8 и кварца марки КВ. Осаждение покрытий TiO_x происходит в результате распыления титановой мишени в среде аргона и кислорода. Состав плазмообразующего газа влияет на показатель поглощения пленок оксидов титана. Технологические условия их нанесения следующие: ток разряда $I = 5—8$ А, напряжение разряда $U = 375—600$ В, давление в камере $P = 0,27—0,33$ Па, индукция магнитного поля катода магнетрона $B = 0,02—0,08$ Тл, температура нагрева подложки $t = 240—250$ °С, время нанесения $\tau = 10$ мин, расстояние от поверхности мишени до подложки $l = 8—20$ см, соотношение газов аргона и кислорода в вакуумной камере $6/1—9/1$ [1].

Измерение спектрального пропускания пленок осуществляли на двухлучевом спектрофотометре Hitachi 330 с абсолютной погрешностью не более 1 %. Спектры отражения измеряли относительно эталона, в качестве которого использовали свеженанпыленные алюминиевые зеркала. Абсолютная погрешность измерения энергетических коэффициентов отражения 2 %. Энергетические коэффициенты отражения и пропускания измеряли при нормальном падении света на подложку в диапазоне длин волн 400—1000 нм. Абсолютная погрешность измерения длины волны — 1 нм.

Изучение морфологии поверхности пленки и рентгеноспектральный анализ подложки с покрытием TiO_x проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phillips XL30 ESEM TMP. Для исследования пленки оксида титана на подложке из кварца применяются три детектора: GSE — твердотельный низковакуумный детектор отраженных электронов, SE — детектор вторичных электронов и EDS — энергодисперсионный детектор рентгеновского излучения. Разрешающая способность EDS-детектора — 128 эВ.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) измеряли на промышленном спектрометре трехсантиметрового диапазона Bruker ESP 300. Спектрометр предназначен для научных исследований в диапазоне температур 3,8—500 К. Его основные характеристики следующие: диапазон частот — 9,1—9,8 ГГц; стабильность частоты — 10^{-6} ; чувствительность — $5 \cdot 10^{10}$ парамагнитных центров; микроволновая мощность — $5 \cdot 10^{-3}—200$ мВт; максимальная величина магнитного поля — 16 кГс; стабильность поля — 10^{-6} .

Методика исследований пленок оксидов титана методом ЭПР включает следующие операции. Образец помещают в сосуд Дьюара ER167 FD-Q и фиксируют его ЭПР-спектр. Для получения или увеличения числа парамагнитных центров в пленке образец облучают рентгеновским излучением в жидком азоте в течение 1 ч. Экспозиционная доза излучения за 1 с составляет $1,5 \cdot 10^6$ эВ/(г·с). Чтобы избежать влияния короткоживущих парамагнитных центров, образец в течение 5 мин отжигают при температуре порядка 300 К. Во время отжига образец светится. Затем регистрируется ЭПР-спектр облученного образца. Для измерения ЭПР-спектра отожженной подложки из кварца КВ с поверхности образца удаляется пленка TiO_x . Из спектров облученной подложки и облученного образца выделяется ЭПР-спектр облученной пленки.

Геометрическую толщину и комплексный показатель преломления покрытия определяют по его спектральным характеристикам. Коэффициенты отражения со стороны покрытия, со стороны подложки и пропускания рассчитаны в рамках следующих приближений: пленка моделируется плоскопараллельным бесконечно протяженным слоем, толщина которого сравнима с длиной волны света; покрытие однородно по толщине; границы раздела не имеют переходных слоев.

Таким образом, для определения геометрической толщины слоя d и комплексного показателя преломления $n(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ (где $n(\lambda)$ — показатель преломления, $k(\lambda)$ — показатель поглощения) необходимо измерить три величины: коэффициент пропускания и коэффициенты отражения со стороны пленки и со стороны подложки, соответственно. Данная система из трех линейно независимых уравнений решается численными методами. Погрешность определения толщины пленки составляет ± 2 нм, показателя преломления $\pm 0,1$, показателя поглощения $\pm 0,005$.

Технологические условия нанесения первого образца: ток разряда $I_1 = 5,3$ А; давление в камере $P_1 = 0,27$ Па; напряжение разряда $U_1 = 471$ В; температура нагрева подложки $t_1 = 240$ °С; время нанесения $\tau_1 = 10$ мин; расстояние от поверхности мишени до подложки $l_1 = 8$ см; соотношение аргон-

на и кислорода 6,5:1; материал подложки — кварц КВ.

Условия нанесения второго образца: ток разряда $I_2 = 7,8$ А; давление в камере $P_2 = 0,33$ Па; напряжение разряда $U_2 = 478$ В; температура нагрева подложки $t_2 = 250$ °С; время нанесения $\tau_2 = 12$ мин; расстояние от поверхности мишени до подложки $l_2 = 20$ см; соотношение аргона и кислорода 9:1; материал подложки — стекло К-8.

Оптические постоянные данных образцов приведены на рис. 1. Геометрическая толщина пленки оксида титана первого образца d_1 равна 212 нм, второго d_2 — 66 нм. Величина показателя преломления первого образца плавно изменяется от 2,6 для длины волны 400 нм до 2,3 — для длины волны 1000 нм, а второго образца — от 2,5 до 2,2, соответственно. Показатели поглощения пленок первого образца $k_1 = 0,01$, второго $k_2 = 0,07$ не зависят от длины волны.

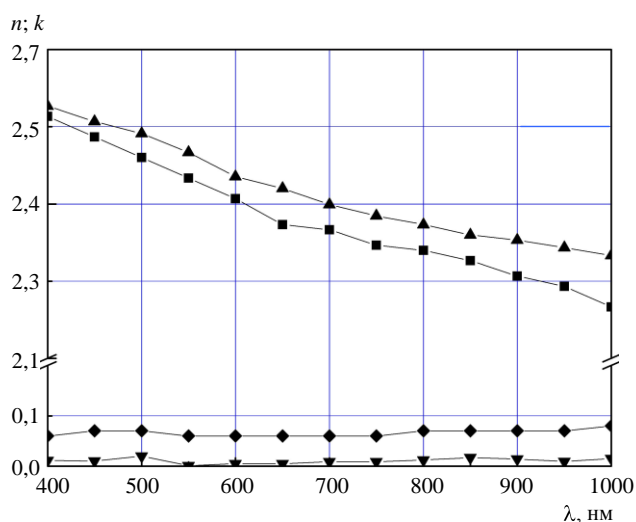


Рис. 1. Показатели преломления и поглощения первого n_1, k_1 и второго n_2, k_2 образцов: ▲ — n_1 ; ■ — n_2 ; ▼ — k_1 ; ◆ — k_2

Относительная погрешность определения показателя преломления не превышает 5%. Показатель поглощения пленок зависит от соотношения аргона и кислорода в вакуумной камере. С уменьшением содержания кислорода в вакуумной камере значение показателя поглощения увеличивается, а энергетические коэффициенты пропускания уменьшаются.

Анализ поверхности нанесенных покрытий осуществляется на СЭМ. В пленке TiO_x не обнаружены вкрапления и кристаллиты размером более 15 нм [4]. Рентгеноспектральный анализ кварцевой подложки не выявил в ней посторонних примесей. В спектрах характеристического излучения наноразмерной пленки (рис. 2) оксидов титана на кварцевой подложке обнаружено излучение от пяти элементов: титана $K_\beta = 4,9$ кэВ, $K_\alpha = 4,5$ кэВ и $L_\beta = 0,4$ кэВ; кремния $K_\alpha = 1,7$ кэВ; алюминия $K_\alpha = 1,5$ кэВ; кислорода $K_\alpha = 0,5$ кэВ; углерода $K_\alpha = 0,3$ кэВ. Присутствие углерода в спектре обусловлено миграцией паров масла в вакуумную камеру из диффузионного насоса; присутствие алюминия в покрытии объясняется тем, что в вакуумной камере также расплылся алюминий, поэтому со стенок камеры незначительная часть атомов алюминия могла попасть на подложку [4].

Рис. 2. Спектр характеристического излучения пленки TiO_x на кварцевой подложке при ускоряющем напряжении 15 кВ

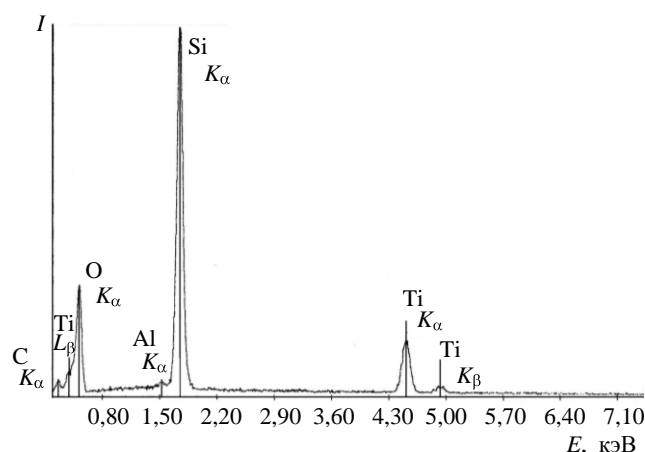


Рис. 2. Спектр характеристического излучения пленки TiO_x на кварцевой подложке при ускоряющем напряжении 15 кВ

Таким образом, из результатов рентгеноспектральных исследований следует, что исследуемое покрытие состоит из титана и кислорода. Количество примеси углерода и алюминия незначительно и не влияет на оптические характеристики наносимых наноразмерных пленок.

Из анализа данных результатов следует ожидать наличие в образцах двух парамагнитных центров со спином 1/2 — ион Ti^{3+} и со спином 1 — ион Ti^{2+} .

Измерения ЭПР-спектров проводили на частоте 9,42 и 9,64 ГГц при температурах 4 и 77 К, соответственно. Исследуемые образцы представляют собой подложку из кварца размером $10 \times 3 \times 1$ мм, одна из сторон которой покрыта пленкой TiO_x толщиной 212 нм.

На рис. 3 приведен ЭПР-спектр необлученного образца 1, полученного при 4 К, на котором наблюдается сигнал поглощения в поле $H = 3415$ Э, соответствующий $g = 1,97$, шириной 140 Э. Такое положение соответствует парамагнитным центрам Ti^{3+} , имеющим электронный спин 1/2, а для центров Ti^{2+} — линий поглощения не наблюдаются,

так как нет характерного тонкого расщепления. Отсутствие сигналов от ионов Ti^{2+} может быть связано с тем, что концентрация парамагнитных ионов Ti^{3+} намного превышает концентрацию ионов Ti^{2+} . Для получения или увеличения числа парамагнитных центров в пленке образец облучают рентгеновским излучением. Интенсивность сигнала облученной подложки мала по сравнению с интенсивностью сигнала облученного образца. Эти данные были учтены при описании спектров ЭПР облученной пленки.

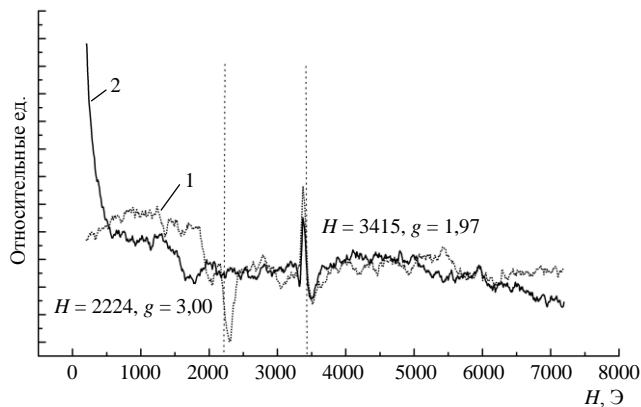


Рис. 3. ЭПР-спектр:

1 — образца, облученного рентгеновским излучением (пленка TiO_x на кварцевой подложке); 2 — необлученного образца

Сравнение спектров ЭПР образца, полученного до воздействия рентгеновского облучения, и облученной пленки (см. рис. 3) показывает, что в результате воздействия рентгеновского излучения на пленку оксидов титана образуются парамагнитные центры, которым соответствует одиночная линия поглощения шириной 140 Э в области полей $H = 2224$ Э ($g = 3,00$). Возможно этот сигнал обусловлен появлением новых парамагнитных центров, обязанных, например, ионам кислорода. Интенсивности линий ЭПР Ti^{3+} в облученной пленке и в необлученном образце одинаковы, следовательно новая линия не связана с изменением ионизации и концентрации ионов Ti^{3+} при воздействии рентгеновского излучения.

Аналогичные измерения были проделаны при температуре жидкого азота. В ЭПР-спектрах необлученных образцов не наблюдается линий поглощения. На рис. 4 представлен ЭПР-спектр облученного образца. На спектре зарегистрирована только одна линия ($g = 3,00$) шириной 650 Э, возникшая после воздействия на пленку рентгеновского излучения, в то время как линий от ионов титана не наблюдается. Отсутствие линий поглощения парамагнитных центров со спином $1/2$ обусловлено увеличением температуры регистрации ЭПР-спектров до 77 К.

Наличие ЭПР-сигнала от парамагнитных ионов Ti^{3+} позволяет применить стереохимический подход к наноразмерным пленкам TiO_x , суть которого заключается в описанной двухкомпонентной (Ti и O) аморфной структуры определенными структурными элементами, состоящими из центрального атома Ti и окружающих его атомов O, которые образуют в совокупности некоторую координационную ячейку [5]. Причем наиболее корректно описываются структуры с помощью такой координационной ячейки, симметрия которой аналогична реализуемой в кристаллических фазах в той же бинарной системе.

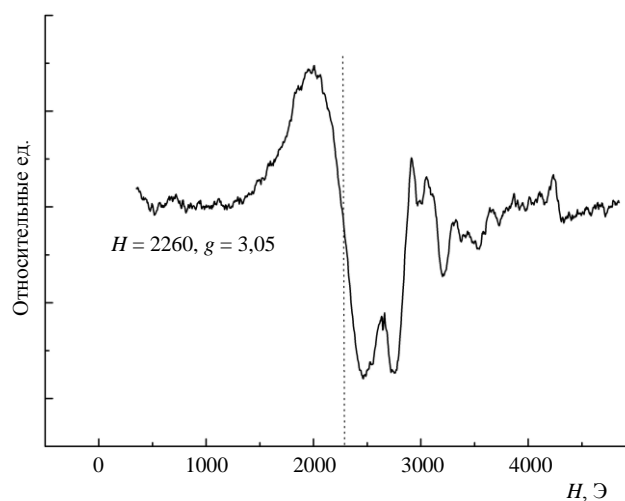


Рис. 4. ЭПР-спектр облученной рентгеновским излучением пленки TiO_x ; $\nu = 9,64$ ГГц при 77 К

Исследование образцов методом ЭПР выявило в нанесенных наноразмерных пленках оксидов титана наличие ионов Ti^{3+} и отсутствие ионов Ti^{2+} , что позволило представить структуру покрытий как смесь оксидов титана TiO_2 , Ti_2O_3 . Это соответствует модели неупорядоченной случайной сетки, согласно которой TiO_x представляет систему типа твердого раствора замещения — смесь на атомном уровне [6].

Заключение

В результате спектrophотометрических, рентгеноспектральных и ЭПР-исследований определены толщины и показатели преломления нанесенных пленок оксидов титана; изучена морфология поверхности пленок, определен состав пленки, при температуре 4 К обнаружен сигнал поглощения в поле $H = 3415$ Э, соответствующий $g = 1,97$, обусловленный ионами Ti^{3+} , содержащимися в наноразмерных пленках оксидов титана. Определено,

что структура покрытия представляет систему типа твердого раствора замещения — смесь на атомарном уровне.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-9750200/4 и инвестиционно-венчурного Фонда Республики Татарстан, проект №8-Г по теме "Разработка технологии плазменного нанесения неоднородных оптических покрытий многоцелевого назначения".

Л и т е р а т у р а

1. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. Физические процессы в аномальном тлеющем разряде при нанесе-

нии оксидных покрытий// Прикладная физика. 2005. №. 6. С. 88—93.

2. Кард П. Г. Анализ и синтез многослойных интерференционных покрытий. — г. Таллин: Валгус, 1971.

3. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. Технология напыления высокоотражающих покрытий на изделия из АБС-пластика// ИФЖ. 2002. Т. 75. №. 5. С. 170—173.

4. Галютдинов А. Р., Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф. Состав и структура пленок оксида титана, полученных методом магнетронного распыления// Прикладная физика. 2007. № 6. С. 108—110.

5. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева). 2002. XLVI. № 5. С. 57—59.

6. Гриценко В. А. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах. — г. Новосибирск: ВО "Наука", 1993.

Статья поступила в редакцию 22 июля 2008 г.

Nanostructured films obtained by low-temperature plasma

A. R. Galiaoutdinov, R. T. Galiaoutdinov, N. F. Kashaпов
Academy "Kazan State Technological University", Kazan, Russia

Oxide titanium films TiO_x ($1 < x < 2$) with variable absorption index were obtained by magnetron sputtering method. Wavelength characteristic of the obtained thin films were measured. Films thicknesses and complex indexes of refraction were found by spectrophotometric method. Paramagnetic ions Ti^{3+} were detected in investigated coatings by method electron paramagnetic resonance. Structure of films was determined.

PACS: 81.07.-b

УДК 533.6.01.72

Плазменные технологии очистки сточных вод

В. Ю. Великодный, М. Д. Беркова, В. П. Воротилин, В. Г. Гришин, О. В. Крыченко,
В. В. Попов, О. Я. Полотнюк, Е. Н. Рычагов
Институт прикладной механики (ИПРИМ РАН), Москва, Россия

А. А. Быков, Ю. В. Добринец
Московский физико-технический институт (Государственный университет — МФТИ), Россия

Б. Н. Толкунов
Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия

Предложен метод эффективного уменьшения растворенных в воде веществ до предельно допустимой концентрации (ПДК) и сжигания микроорганизмов и микроводорослей в воде с помощью объемно-диффузионного разряда в пузырьковой жидкости. Проведены экспериментальные исследования по обеззараживанию плазменным разрядом сточных вод, содержащих фенол, и вод с микроорганизмами, водорослями и бактериями со штаммом